

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
5 June 2003 (05.06.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/045584 A1

(51) International Patent Classification:
H01B 1/00

B05D 5/12,

TOLENTINO, Luis, C.; 7024 Deerhurst Court, S
Diego, CA 92139 (US).

(21) International Application Number: PCT/US02/35017

(74) **Agent: CLARK, Kenneth, A.;** Rankin, Hill, Porter
Clark LLP, 700 Huntington Building, 925 Euclid Avenue
Cleveland, OH 44115-1405 (US).

(22) International Filing Date:

1 November 2002 (01.11.2002)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

09/995418

27 November 2001 (27.11.2001) US

(71) Applicant: **FERRO CORPORATION** [US/US]; 1000
Lakeside Avenue, Cleveland, OH 44114 (US).

(81) **Designated States (national):** AE, AG, AL, AM, AT, A
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, C
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, G
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, I
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, M
MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, S
SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, Z

(84) **Designated States (regional):** European patent (AT, I
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE,
LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

Published:

— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "G
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the be
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

(72) **Inventors: MCVICKER, Kristina, H.;** 1510 South
Melrose Drive, #110, Vista, CA 92083 (US). **SHAIKH,**
Aziz, S.; 17790 Weaving Lane, San Diego, CA 92127
(US). **MAGRINI, Kenneth, A.;** 1231-A South Pacific
Street, Oceanside, CA 92054 (US). **WILLIAMS, Todd,**
K.; 981 North Vulcan Avenue, Encinitas, CA 92024 (US).



WO 03/045584 A1

(54) Title: HOT MELT CONDUCTOR PASTE COMPOSITION

(57) **Abstract:** The present invention provides a hot melt conductor paste composition that includes conductive particles and particles dispersed in a thermoplastic polymer system. The hot melt conductor paste composition according to the invention solid at room temperature, but melts at a temperature of from about 35°C to about 90°C to form a flowable liquid that can be applied to a silicon substrate by screen printing. The hot melt conductor paste composition is particularly suitable for use in the fabrication of photovoltaic cells.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-510836

(P2005-510836A)

(43) 公表日 平成17年4月21日(2005.4.21)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H01B 1/22	H01B 1/22 A	4D075
B05D 1/28	B05D 1/26 A	5G301
B05D 5/12	B05D 5/12 B	5G323
H01B 13/00	H01B 13/00 503D	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2003-547076 (P2003-547076)
 (86) (22) 出願日 平成14年11月1日 (2002.11.1)
 (85) 翻訳文提出日 平成16年5月13日 (2004.5.13)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/035017
 (87) 国際公開番号 W02003/045584
 (87) 国際公開日 平成15年6月5日 (2003.6.5)
 (31) 優先権主張番号 09/995418
 (32) 優先日 平成13年11月27日 (2001.11.27)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(71) 出願人 503198792
 ファーロ・コーポレーション
 FERRO CORPORATION
 アメリカ合衆国 44114 オハイオ、
 クリーブランド、レイクサイド・アヴェニ
 ュ 1000
 1000 Lakeside Avenu
 e, Cleveland, OH 4411
 4 U. S. A.
 (74) 代理人 100067356
 弁理士 下田 容一郎
 (74) 代理人 100094020
 弁理士 田宮 寛社

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱溶融伝導体ペースト組成物

(57) 【要約】

本発明は、熱可塑性ポリマー系に分散された伝導性粒子およびガラス粒子を含む、熱溶融伝導体ペースト組成物を提供する。本発明によるこの熱伝導性ペースト組成物は、室温で固体であるが、約35℃～約90℃の温度では溶融して、スクリーン印刷によってシリコン基板に付与され得る流動性の液体を形成する。この熱溶融伝導体ペースト組成物は特に、光起電力電池の製造における使用に適切である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

銀またはアルミニウムのいずれかから本質的になる、約 50 重量%～約 90 重量%の伝導性粒子、および約 50 重量%までのガラス粒子からなる熱熔融伝導体ペースト組成物であって、25℃で固体でありかつ約 35℃～90℃の範囲内の温度で溶融する熱可塑性ポリマー系に分散している、熱熔融伝導体ペースト組成物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の熱熔融伝導体ペースト組成物であって、 C_{12} またはより高度に飽和された脂肪酸の 1 つ以上を少なくとも 0.01 重量%さらに含む、熱熔融伝導体ペースト組成物。

10

【請求項 3】

請求項 1 に記載の熱熔融伝導体ペースト組成物であって、ここで前記ガラス粒子は、約 60 重量%～約 95 重量%の PbO 、約 30 重量%までの SiO_2 、約 15 重量%までの B_2O_3 、約 10 重量%までの Al_2O_3 、約 10 重量%までの ZrO_2 、約 5 重量%までの P_2O_5 、および約 5 重量%までの RuO_2 を含む少なくとも 1 つのガラスフリットを含む、熱熔融伝導体ペースト組成物。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の熱熔融伝導体ペースト組成物であって、該伝導性粒子は二峰性の粒子サイズ分布を有する、熱熔融伝導体ペースト組成物。

20

【請求項 5】

請求項 1 に記載の熱熔融伝導体ペースト組成物であって、該伝導性粒子の大部分が約 5.0 μm 未満の D_{50} を有するフレイクを含む、熱熔融伝導体ペースト組成物。

【請求項 6】

請求項 3 に記載の熱熔融伝導体ペースト組成物であって、前記ガラスフリットが約 75 重量%～約 92 重量%の PbO 、約 10 重量%～約 20 重量%までの SiO_2 、約 7 重量%までの B_2O_3 、約 5 重量%までの Al_2O_3 、約 6 重量%までの ZrO_2 、約 3 重量%までの P_2O_5 、および約 3 重量%までの RuO_2 を含む、熱熔融伝導体ペースト組成物。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の熱熔融伝導体ペースト組成物であって、前記熱可塑性ポリマー系が、少なくとも 1 つの C_{14} またはより高級な直鎖状第一級アルコールを含む、熱熔融伝導体ペースト組成物。

30

【請求項 8】

請求項 7 に記載の熱熔融伝導体ペースト組成物であって、前記熱可塑性ポリマー系が、2 つ以上の異なる $C_{14} \sim C_{20}$ の直鎖状第一級アルコールの混合物を含む、熱熔融伝導体ペースト組成物。

【請求項 9】

請求項 7 に記載の熱熔融伝導体ペースト組成物であって、前記熱可塑性ポリマー系が、1 つ以上のセルロースエーテルをさらに含む、熱熔融伝導体ペースト組成物。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の熱熔融伝導体ペースト組成物であって、前記セルロースエーテルが、エチルセルロースを含む、熱熔融伝導体ペースト組成物。

40

【請求項 11】

請求項 2 に記載の熱熔融伝導体ペースト組成物であって、前記 C_{12} またはより高級な飽和脂肪酸が、イソステアリン酸を含む、熱熔融伝導体ペースト組成物。

【請求項 12】

請求項 1 に記載の熱熔融伝導体ペースト組成物であって、前記伝導性粒子が、重量として大部分の 2.5 μm 未満の D_{50} を有する銀フレイク、および重量として少数部分の約 2.5 μm より大きい D_{50} を有するフレイクの混合物を含み、ここで前記ガラス粒子が約 75 重量%～約 92 重量%の PbO 、約 10 重量%～約 20 重量%までの SiO_2 、約

50

7重量%までの B_2O_3 、約5重量%までの Al_2O_3 、約6重量%までの ZrO_2 、約3重量%までの P_2O_5 、および約3重量%までの RuO_2 を含むガラスフリットを含み、ここで前記熱可塑性ポリマー系が、2つ以上の異なる C_{16} ～ C_{18} の直鎖状第一級アルコールおよびエチルセルロースの混合物を含む、熱溶融伝導体ペースト組成物。

【請求項13】

請求項12に記載の熱溶融伝導体ペースト組成物であって、 C_{12} またはより高級な飽和脂肪酸の1つ以上を少なくとも約0.1重量%さらに含む、熱溶融伝導体ペースト組成物。

【請求項14】

請求項1に記載の熱溶融伝導体ペースト組成物であって、前記伝導性粒子が、約5.5 μm 未満の D_50 を有するアルミニウムフレイクを含み、ここで前記ガラス粒子がシリカを含み、ここで前記熱可塑性ポリマー系が少なくとも1つの C_{16} またはより高級な直鎖状第一級アルコールおよびエチルセルロースの混合物を含む、熱溶融伝導体ペースト組成物。

【請求項15】

請求項14に記載の熱溶融伝導体ペースト組成物であって、少なくとも約0.1重量%の1つ以上の C_{12} またはより高級な飽和脂肪酸をさらに含む、熱溶融伝導体ペースト組成物。

【請求項16】

光起電力電池の上に伝導性パターンを形成する方法であって、銀またはアルミニウムのいずれかから本質的になる、約50重量%～約90重量%の伝導性粒子および約50重量%までのガラス粒子からなり、25℃で固体でありかつ約35℃～90℃の範囲内の温度で溶融する熱可塑性ポリマー系に分散している熱溶融伝導体ペースト組成物を提供する工程と、

該熱溶融伝導体ペースト組成物を、該熱可塑性ポリマー系の融点より上の温度であるが該熱可塑性ポリマー系が実質的に揮発を始める温度よりも下の温度まで加熱する工程と、スクリーン印刷、パッド印刷、押し出し成形または分注によってシリコン基板に対して該熱溶融伝導体ペースト組成物を付与する工程と、ならびに

該基板を発火させて、該熱溶融伝導体ペースト組成物の全ての有機物を完全に焼き尽くして該伝導性パターンを形成する工程と、を包含する、方法。

【請求項17】

請求項16に記載の方法であって、前記熱溶融伝導体ペーストが、100メッシュ～約400メッシュの範囲内のメッシュサイズを有するスクリーンを用いて、スクリーン印刷によって前記基板に付与される、方法。

【請求項18】

請求項16に記載の方法であって、前記発火温度が、約650℃～約900℃の範囲内である、方法。

【請求項19】

請求項16に記載の方法であって、前記伝導性粒子が、重量として大部分の2.5 μm 未満の D_50 を有する銀フレイク、および重量として少数部分の約2.5 μm より大きい D_50 を有するフレイクの混合物を含み、ここで前記ガラス粒子が約75重量%～約92重量%の PbO 、約10重量%～約20重量%の SiO_2 、約7重量%までの B_2O_3 、約5重量%までの Al_2O_3 、約6重量%までの ZrO_2 、約3重量%までの P_2O_5 、および約3重量%までの RuO_2 を含むガラスフリットを含み、ここで前記熱可塑性ポリマー系が、2つ以上の異なる C_{16} ～ C_{18} の直鎖状第一級アルコールおよびエチルセルロースの混合物を含み、ここで前記組成物が C_{12} またはより高級な飽和脂肪酸の1つ以上を少なくとも約0.01重量%さらに含む、方法。

【請求項20】

請求項16に記載の方法であって、前記伝導性粒子が、約5.5 μm 未満の D_50 を有

するアルミニウムフレイクを含み、ここで前記ガラス粒子がシリカを含み、前記熱可塑性ポリマー系が少なくとも1つのC₁。またはより高級な直鎖状第一級アルコールおよびエチルセルロースの混合物を含み、前記組成物がC₁、またはより高級な飽和脂肪酸の1つ以上を少なくとも約0.01重量%さらに含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光起電力電池において電氣的に伝導性のパターンを形成するために特に有用である、熱溶融伝導体ペースト組成物を提供する。

【背景技術】

【0002】

電子材料市場において用いられる従来の伝導性ペーストは、室温で液体である。このようなペーストは代表的には、液体ビヒクル中に分散された伝導性粉末またはフレイクからなる。このようなペーストは、周知である従来のスクリーン印刷法、パッド印刷、押し出し成形、分注または周知の他の従来の付与方法によって基板に付与される。

【0003】

このような従来の伝導性ペーストの使用に関連する問題の1つは、さらなる電子材料ペーストが付与され得る前に、および／または任意のさらなる処理操作が形成されている成分において実施され得る前に、このようなペーストを代表的にはオープン中で、強制的に乾燥しなければならないということである。強制乾燥工程には時間およびエネルギーを要し、そして揮発性有機化合物の放出を生じ得る。さらに、乾燥操作の間のこの成分の繰り返し取り扱いによって成分の破壊が生じ得る。

【0004】

Magriniら、米国特許第4,243,710号は、セラミック多層コンデンサーの製造における使用のための熱可塑性電極インクを開示している。Magriniらによる熱可塑性電極インク組成物は、室温で固体である熱可塑性媒体に分散された、微粉化した三つ組みの金属粉末(Ag/Pt/PdまたはPt/Pd/Au)または二成分の金属粉末(Ag/Pd)を含む。100°F~250°Fの間の温度に加熱する際、Magriniらによる熱可塑性電極インク組成物は、溶融して流動性インクを形成する。この流動性インクは、スクリーン印刷によって誘電性ウェアのシートに付与され得、次いでこれが乾燥工程なしに多層コンデンサーに積層される。

【0005】

多層セラミックコンデンサーの製造以外の適用において、Magriniらに開示されたような熱可塑性電極インク組成物を使用することは極めて有利である。しかし不幸にもMagriniらによる電極インク組成物は、光起電力電池などの製造において共通して用いられる、単一の結晶性シリコンおよび多結晶シリコン(本明細書において以降では単に「シリコン」)のような特定の基板に十分に固着されない。さらに、このような熱可塑性電極インク組成物は、このような適用において必要な電氣的要件を満たさない。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、室温(約25℃)で固体である伝導性組成物を提供するが、これは約35℃~90℃の範囲内の温度で溶融して、スクリーン印刷によってシリコン基板に付与され得る流動性の液体を形成する。本発明による組成物は、付与の後に強制的に乾燥させられる必要はない。なぜならこの組成物は、印刷の後に基板に対して急速に凝固および接着するからである。凝固されたスクリーン印刷パターンは、この基板から剥落することも傷つけられることも破壊されることもなく、激しいパーツ取り扱いに耐えることができる。引き続き電子材料ペースト層は直ちに、凝固されたスクリーン印刷パターン上に直接塗布され得る。

【0007】

本発明による熱溶融伝導体ペースト組成物は、熱可塑性ポリマー系に分散された、伝導性粒子およびガラス粒子を含む。伝導性粒子は好ましくは、銀またはアルミニウムのいずれかを含み、そして粉末および／またはフレークの形態で存在し得る。ガラス粒子は好ましくは、重量％で以下の組成物を有する1つ以上のガラスフリットを含む：約60重量％～約95重量％の PbO 、約30％までの SiO_2 、約15％までの B_2O_3 、約10％までの Al_2O_3 、約10％までの ZrO_2 、約5％までの P_2O_5 、および約5％までの RuO_2 。この熱可塑性ポリマー系は好ましくは、約50重量％～約90重量％の1つ以上の脂肪アルコール、約5重量％～約20重量％の1つ以上のセルロースエーテル、および必要に応じて約10重量％までのウッド・ロジンおよび／またはダイズレシチンの混合物を含む。この組成物はまた好ましくは、少なくとも約0.01重量％～約5重量％までの1つ以上の C_{12} またはより高級な飽和脂肪酸を含む。

【0008】

本発明の前述の内容および他の特徴は、本明細書中において以降でより詳細に記載されており、そして特許請求の範囲内、本発明の特定の例示的实施形態において詳細に示される以下の説明で詳細に示され、ただし、これらは本発明の原理が使用され得る種々の方法を示すが、そのうちのほんの数例を示すに過ぎない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明による熱溶融伝導体ペースト組成物は、熱可塑性ポリマー系に分散された伝導性粒子およびガラス粒子を含む。伝導性粒子は好ましくは、銀またはアルミニウムのいずれかから本質的になるが、他の材料、例えば銅および誘電体を用いてもよい。伝導体粒子は、粉末および／またはフレークの形態であってもよい。銀を含有する合金を用いてもよい。この組成物における伝導性粒子の装填は好ましくは、この組成物における全ての成分の総重量に基づいて約50重量％～約90重量％である。

【0010】

本発明による熱溶融伝導体ペースト組成物において用いられる伝導性粒子は好ましくは、小さい平均粒子サイズ、好ましくは $5\mu m$ 未満を有し、これは、この組成物がスクリーン印刷によって付与される場合に特に重要である。より詳細には、伝導性粒子は、二峰性(bi-modal)の粒子サイズ分布を有し、これがパッキングの改善、従ってペーストにおける電導性粒子の密度を改善するのを補助する。本発明の好ましい実施形態において、大部分の(すなわち、50重量％より大きい)伝導性粒子が、 $2.5\mu m$ 未満の D_{50} を有し、そして少数部分の伝導性粒子が、約 $2.5\mu m$ より大きいが約 $5.0\mu m$ 未満の D_{50} を有する。

【0011】

熱溶融伝導体ペースト組成物において用いられるガラス粒子は好ましくは、1つ以上のガラスフリットを含む。この伝導性粒子が銀を含み、そしてペースト組成物がシリコン基板に付与されている場合、このガラス粒子は好ましくは、重量％で以下の組成物を有する：約60重量％～約95重量％の PbO 、約30％までの SiO_2 、約15％までの B_2O_3 、約10％までの Al_2O_3 、約10％までの ZrO_2 、約5％までの P_2O_5 、および約5％までの RuO_2 。より好ましくは、ガラス粒子は、重量％で以下の組成物を有する：約75％～約92％の PbO 、約10～約20％の SiO_2 、約7％までの B_2O_3 、約5％までの Al_2O_3 、約6％までの ZrO_2 、約3％までの P_2O_5 、および約3％までの RuO_2 。本発明の現在最も好ましい実施形態において、このガラスフリットは、81.16重量％の PbO 、10.72重量％の SiO_2 、4.11重量％の B_2O_3 、2.81重量％の Al_2O_3 、および1.20重量％の ZrO_2 を含む(本明細書において以降では、Ferro EG09014)。

【0012】

この伝導性粒子がアルミニウムを含む場合、このガラス粒子の組成物はそれほど重要ではない。いくつかの場合には、微粉化したシリカをガラス粒子として用いることが可能である。

【0013】

このガラス粒子は、この基板に対して伝導体を結合させることを補助する。良好な接着を獲得するために必要な最小量のガラス粒子を用いるべきである。この組成物の総重量に基づいて、約50%未満、好ましくは約20%未満、そしてより好ましくは約10%未満の装填が代表的に満足である。

【0014】

伝導性粒子およびガラス粒子は、熱可塑性ポリマー系に分散され、それは25℃で固体であり、そして約70℃未満の温度で溶融する。この熱可塑性ポリマー系の組成物は、それ自体重要ではなく、そして種々の熱可塑性ポリマー系が、用いられてもよく、これには例えば、参考として本明細書に援用されるMagriniらの米国特許第4,243,710号に開示される熱可塑性媒体が挙げられる。

【0015】

好ましくは、熱可塑性ポリマー系は、少なくとも1つの C_{1-4} またはより高級な直鎖状第一級アルコールを含む。より好ましくは、この熱可塑性ポリマー系は、2つ以上の異なる C_{1-4} ～ C_{20} の直鎖状第一級アルコールの混合物を含む。適切なアルコールを例えば、ALFOLの商品名でCONDEA Vistaから入手することができる。熱可塑性ポリマー系はまた好ましくは、1つ以上のセルロースエーテルをさらに含む。現在最も好ましいセルロースエーテルはエチルセルロースである。熱可塑性ポリマー系に付与され得る必要に応じた成分としては、部分的に水素化されたロジン、ダイズレシチン、および種々の界面活性剤が挙げられる。

【0016】

出願人は、少なくとも0.01重量%の1つ以上の C_{1-2} またはより高級な飽和脂肪酸がこの組成物に存在しないならば、温度が熱可塑性ポリマー系の融点より上に維持される場合、伝導性粒子が、カッテージチーズに類似した塊へと凝集する傾向であるということを見出した。1つ以上の C_{1-2} またはより高級な飽和脂肪酸の少量（この組成物の総重量に基づいて代表的には約5重量%未満）の使用によって、銀またはアルミニウム粒子の凝集が防止され、そしてこの熱溶融伝導体ペースト組成物の「温度調整 (temperature)」期限が無期限に延ばされる。本発明における使用のための好ましい飽和脂肪酸は、イソステアリン酸である。しかし、例えば、オレイン酸のような他の酸を用いることができる。

【0017】

本発明の1つの好ましい実施形態において、熱溶融伝導体ペースト組成物は、以下を含む：重量として大部分の2.5 μm 未満の D_{50} を有する銀フレイク、および重量として少数部分の約2.5 μm より大きいが約5.0 μm 未満の D_{50} を有する銀フレイクの混合物を約40重量%～約80重量%；ならびに約10重量%～約50重量%のガラス粉末であって、約75重量%～約92重量%の PbO 、約10重量%～約20重量%の SiO_2 、約0重量%～約7重量%の B_2O_3 、約5重量%までの Al_2O_3 、約6重量%までの ZrO_2 、約3重量%までの P_2O_5 、および約3重量%までの RuO_2 を含む少なくとも1つのガラスフリットを含むガラス粉末であってこれは、2つ以上の異なる C_{1-6} ～ C_{18} の直鎖状第一級アルコール、エチルセルロース、部分的に水素化されたウッド・ロジン、およびダイズレシチンのうち1つまたは混合物を含む熱可塑性ポリマー系に分散されている。

【0018】

本発明の別の好ましい実施形態において、熱溶融伝導体ペースト組成物は以下を含む：5.5 μm 未満の平均粒子サイズを有する、約50重量%～約90重量%のアルミニウム粉末；およびシリカを含む、約10重量%～約50重量%のガラス粉末。アルミニウム粉末およびシリカは、熱可塑性ポリマー系であって、少なくとも1つの C_{1-6} またはより高級な直鎖状第一級アルコール、エチルセルロース、部分的に水素化されたウッド・ロジンおよびダイズレシチンを含む熱可塑性ポリマー系に分散される。この組成物は、少なくとも約0.01重量%のイソステアリン酸を含む。この好ましい直鎖状第一級アルコールは

、セチルアルコールである。

【0019】

本発明による熱溶融伝導体ペースト組成物は好ましくは、この材料の融点をわずかに超える温度で熱可塑性ポリマー系の成分と一緒に混合することによって形成される。伝導性材料として銀粒子を用いる場合、銀粉末およびガラス粒子を、高い混合条件下で熱可塑性ポリマー系に添加し、次いでこのペーストを、約70℃まで加熱した三本ロールミルを通過させて、大きい粒子も凝集もないことを確実にする。伝導性材料としてアルミニウム粒子を用いる場合、このアルミニウム熱溶融混合物を高速の混合条件に供するが、代表的には三本ロールミルを通過させない。飽和された脂肪酸を、伝導性粒子および／またはガラス粒子が溶融された熱可塑性ポリマー系に添加された前後のいずれか任意の時点でこの組成物に添加することができる。しかし、好ましくは、この飽和された脂肪酸は、伝導性粒子の後に添加される。

【0020】

本発明はまた、光起電力電池において伝導性パターンを形成する方法を提供する。この方法は、以下を包含する：本発明による熱溶融伝導体ペースト組成物を、この熱可塑性ポリマー系の融点より上の温度であるがこの熱可塑性ポリマー系が実質的に揮発し始める温度よりも下の温度まで加熱する工程；スクリーン印刷、パッド印刷、押し出し成形、分注または任意の他の従来の付与方法によって、シリコン基板に対してこの熱溶融伝導体ペースト組成物を付与する工程；ならびにこの基板を発火させて、この熱溶融伝導体ペースト組成物の全ての有機物を完全に焼き尽くしてこの伝導性パターンを形成する工程。発火温度は、それ自体は重要ではない。発火温度は、このペースト中の有機材料を完全に焼き尽くし、この伝導性粒子およびガラス粒子をこの基板に融合させるのに十分な高さでなければならない。光起電力電池製造の適用において、発火は代表的には、約650℃～約900℃の温度で、約20秒間ピーク温度で実施される。

【0021】

本発明による熱溶融伝導体ペーストは特に、光起電力電池などのような電子デバイスの製造において有用である。室温（例えば、約25℃）で液体である従来の伝導性ペーストとは異なり、本発明による熱溶融伝導体ペースト組成物は、室温（約25℃）で固体であって、取り扱いおよび貯蔵が簡易である。この熱可塑性ポリマー系は、適度の低温で流動性液体状態に溶融し、これによって、スクリーン印刷、パッド印刷、押し出し成形または他の従来の付与方法および装備を用いて基板に対してこのペーストを急速に付与することが可能になる。このペーストの粘性は、温度を調整することによって直接コントロールすることができる（例えば、粘度を低下させるためには、単に温度を上昇させればよい）。

【0022】

本発明による熱溶融伝導体ペースト組成物によって、電子部品生産率が実質的に上がっている。溶融ペーストは、基板への付与後急速に凝固し、従って引き続き乾燥工程を必要としない。凝固されたパターンは、汚れも移動もなく激しいパーツ取り扱いに抵抗する。実際、他の電子ペースト材料は、溶融ペーストの付与後わずか2～3秒で、印刷された基板上に直接付与することができる。これによって室温で液体である従来の伝導性ペーストの使用を上回る実質的な利点が得られる。従来の伝導性ペーストは、オープン中で強制的に乾燥させなければ、さらなる処理を終了させることができない。従って、乾燥の必要性を排除することによって、部品の製造速度が増大されて、取り扱いからの破損に起因する部品の損失がさらに低下する。

【0023】

本発明による熱溶融伝導体ペースト組成物の別の利点は、このペーストが、部品の製造の間に揮発性有機化合物を生成しないということである。熱可塑性ポリマー系の成分は、有害ではなく、好ましい付与温度で加熱された場合もエバポレートしない。ペースト組成物において用いられる有機材料のほとんどが、発火条件に供されるまでエバポレートも揮発もしない。ここでこの材料を、有害でない産物へと完全に燃焼することができる。この組成物において揮発性化合物が存在しないことによって、室温で液体である従来の伝導性

インクに比べて、この組成物の有効期間および安定性が増大される。

【0024】

上記のように、本発明による熱溶融伝導体ペースト組成物は特に、他の技術のなかでも、周知のスクリーン印刷技術を用いる基板への付与に十分適応される。従来のスクリーン印刷装置を用いることができるが、スクリーン、ステージおよびスクイージーが加熱されることが好ましい。特定の加熱スクリーン、ステージ、およびスクイージーの加熱温度は、熱溶融ペーストの溶融温度、この溶融ペーストの所望の粘度、および印刷されたパターンにおいて達成される表面的体裁によって決定されるということが理解される。例えば、約35℃～約90℃の範囲内で溶融する熱溶融伝導体ペースト組成物が用いられる場合、スクリーン温度は好ましくは約40℃～約90℃の範囲内で維持され、ステージ温度は、約30℃～約65℃の範囲内で維持され、そしてスクイージー温度は約65℃までで維持される。付与装置について温度パラメーターを最適化することによって、熱溶融伝導体ペースト組成物を用いて、優れた印刷体裁を有する伝導性パターンを、スクリーン印刷、パッド印刷、押し出し成形、または分注することができる。

【0025】

以下の例は、本発明の例示を意図するに過ぎず、そして特許請求の範囲に基づいて制限を課すと解釈されるべきではない。

【実施例】

【0026】

(実施例1)

種々の成分を以下の表1に示される量で最大70℃の温度まで一緒に加熱し、穏やかに混合して、溶融された熱可塑性ポリマー系を形成する。

【0027】

【表1】

成分	量 (重量%)
ステアリルアルコール (CONDEA Vista ALFOL 18NF)	59.29
セチルアルコール (CONDEA Vista ALFOL 16NF)	21.81
エチルセルロース (Hercules AQUALON N22 0100)	13.15
部分的に水素化されたロジン (Eastman STAYBELITE)	4.75
ダイズレシチン (ADM レシチン RR551)	1.00

【0028】

(実施例2)

本発明による熱溶融伝導体ペースト組成物は、種々の成分を以下の表2に示される量においてジャケット付き高速ミキサー中で70℃で1時間混合することによって、形成される。実施例1由来の溶融熱可塑性ポリマー系は、加熱された混合チャンバに充填された最初の成分であった。混合後、得られたペーストを三本ロールミルを3回通過させ、次いで室温（約25℃）まで冷却させた。本発明による固体の熱溶融伝導体ペースト組成物を獲得した。

【0029】

【表 2】

成分	量 (重量%)
銀フレイク (D ₅₀ 1.6 μm) (Technic SILFLAKE 241)	49.94
銀フレイク (D ₅₀ 2.8 μm) (Metalor Technologies VA-0004)	26.00
熱可塑性ポリマー系 (上記実施例 1 由来)	19.66
ガラスフリット (Ferro EG09014)	4.10
イソステアリン酸 (Pfaltz & Bauer 11150)	0.30

【0030】

(実施例 3)

上記の実施例 2 で形成された熱溶融伝導体ペースト組成物を 65℃ の温度まで加熱し、次いで 325 メッシュスクリーンを用いてシリコン基板上にスクリーン印刷して伝導体パターンを形成した。この伝導体パターンは、このスクリーンが除去された後 2～3 秒内にこの基板上に凝固した。次いでこのスクリーン印刷された基板をオープンに入れて、約 650℃～約 900℃ の温度でピーク温度で約 20 秒間発火させて、このインク組成物における全ての有機材料を焼き尽くして、この金属およびガラス粒子と一緒に溶解して、この伝導体パターンをこの基板上に接着した。発火後、この基板を室温 (約 25℃) まで冷却させた。完全に機能的な銀伝導体パターンをこの基板上で形成した。

【0031】

(実施例 4)

以下の表 3 に示される量で種々の成分を、55℃ の最大温度まで一緒に加熱して、穏やかに混合して溶融熱可塑性ポリマー系を形成した。

【0032】

【表 3】

成分	量 (重量%)
セチルアルコール (CONDEA Vista ALFOL 16NF)	81.10
エチルセルロース (Hercules AQUALON N10)	13.15
部分的に水素化されたロジン (Eastman STAYBELITE)	4.75
ダイズレシチン (ADM レシチン RR551)	1.00

【0033】

(実施例 5)

本発明による熱溶融アルミニウム伝導体ペースト組成物は、種々の成分を以下の表 4 に示される量においてジャケット付き高速ミキサー中で 55℃ で 1 時間混合することによって、形成される。実施例 4 由来の溶融熱可塑性ポリマー系は、加熱された混合チャンバに充填された最初の成分であった。混合後、伝導体ペーストを室温 (約 25℃) まで冷却させた。本発明による固体の熱溶融伝導体ペースト組成物を獲得した。

【0034】

【表 4】

成分	量 (重量%)
アルミニウム粉末 (D ₅₀ 4.5 μ m) (Eckart America 400 ATOMIZED POWDER)	71.30
熱可塑性ポリマー系 (上記実施例 4 由来)	27.70
ガラスフリット (U.S. Silica MINUSIL 5)	0.70
イソステアリン酸 (Pfaltz & Bauer 11150)	0.30

10

【0035】

(実施例 6)

上記の実施例 5 で形成された熱溶融伝導体ペースト組成物を 55℃の温度まで加熱し、次いで 325 メッシュスクリーンを用いて銀の熱溶融印刷されたシリコン基板上にスクリーン印刷して、同時印刷した伝導体パターンを形成した。この伝導体パターンは、このスクリーンが除去された後 2～3 秒内にこの基板上に凝固した。このスクリーン印刷された基板を次いでオープンに入れて、約 650℃～約 900℃の温度でピーク温度で約 20 秒間発火させて、このインク組成物における全ての有機材料を焼き尽くして、この金属およびガラス粒子と一緒に溶解して、この基板上に接着した。発火後、この基板を室温 (約 25℃) まで冷却させた。完全に機能的なアルミニウム伝導体パターンをこの基板上で形成した。

20

【0036】

さらなる利点および改変が、当業者に容易に可能である。従って、本発明はその広範な局面において、本明細書に示されかつ記載される特定の詳細および例示的な実施例に限定されない。従って、添付の特許請求の範囲およびその等価物によって規定されるような一般的な発明の概念の趣旨からも範囲からも逸脱することなく、種々の改変を行なうことができる。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US02/35017

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(7) : B05D 5/12; H01B 1/00

US CL : 427/58, 74, 126.3, 282; 252/500, 512

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 427/58, 74, 126.3, 282; 252/500, 512

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
n/aElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
Please See Continuation Sheet

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5,346,651 A (OSPROSKY ET AL.) 13 SEPTEMBER 1994, ABSTRACT AND COL. 2, LINE 55 - COL. 4, LINE 55	1-20
Y	US 5,320,684 A (AMICK ET AL.) 14 JUNE 1994, ABSTRACT AND COL. 2, LINES 20-65, COL. 10, LINE 13 - COL. 12, LINE 60	1-20
Y	US 5,698,451 A (HANOKA) 16 DECEMBER 1997, ABSTRACT AND COL. 5, LINE 8 - COL. 6, LINE 30	1-20
Y	US 4,219,448 A (ROSS) 26 AUGUST 1980, ABSTRACT AND COL. 1, LINE 45 - COL. 5, LINE 60.	1-20
A	US 4,243,710 A (MAGRINI ET AL.) 06 JANUARY 1981, SEE ENTIRE REFERENCE	1-20
A	DE-3804831 C1, 20 JUNE 1989, ENTIRE REFERENCE	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- A- document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- B- earlier application or patent published on or after the international filing date
- L- document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- O- document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- P- document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- T- later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- X- document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- Y- document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- &- document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 February 2003 (19.02.2003)

Date of mailing of the international search report

07 MAR 2003

Name and mailing address of the ISA/US

Commissioner of Patents and Trademarks
Box PCT

Washington, D.C. 20231

Facsimile No. (703)305-3230

Authorized officer

Brian K. Tulhot

Telephone No. (703) 305-3775

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/US02/35017

Continuation of B. FIELDS SEARCHED Item 3:

EAST: SEARCH TERMS: HOT MELT, GLASS, SILVER, ALUMINUM, PARTICLE, PARTICULATE, POWDER, FRIT,
POLYMER

フロントページの続き

- (72)発明者 クリスティナ・エイチ・マクヴィッカー
アメリカ合衆国 92083 カリフォルニア、ヴィスタ、サウス・メルローズ・ドライブ 15
10、ナンバー110
- (72)発明者 アジズ・エス・シャイク
アメリカ合衆国 92127 カリフォルニア、サンディエゴ、ウィーヴィング・レーン 177
90
- (72)発明者 ケネス・エー・マグリニ
アメリカ合衆国 92054 カリフォルニア、オーシャンサイド、サウス・パシフィック・スト
リート 1231-エー
- (72)発明者 トッド・ケー・ウィリアムズ
アメリカ合衆国 92024 カリフォルニア、エンシニタス、ノース・ヴァルカン・アヴェニュー
981
- (72)発明者 ルイス・シー・トレンティノ
アメリカ合衆国 92139 カリフォルニア、サンディエゴ、ディアークハースト・コート 70
24
- F ターム(参考) 4D075 AC45 AC96 BB22X BB28Z BB93X BB93Z CA22 CB38 DA06 DB14
DC19 EA14 EA17 EB07 EB53 EB56 EC03 EC07 EC10 EC23
EC24 EC53 EC54
5G301 DA03 DA04 DA34 DA35 DA36 DA38 DA42 DD01
5G323 CA03

